

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-324725

(43)Date of publication of application : 08.12.1998

(51)Int.Cl.

C08F297/08

B60R 13/02

C08K 3/34

C08L 23/02

C08L 53/02

(21)Application number : 09-135261

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP
CHISSO CORP

(22)Date of filing : 26.05.1997

(72)Inventor : NOMURA TAKAO
SHIKAME YOSHIHIRO
HATADA KOICHI
YOSHIMA MASAE
HAYASHIDA TERUAKI
FURUSHIMA OSAMU
SHIMIZU TAKESHI
HASE HIROAKI

(54) RESIN COMPOSITION AND AUTOMATIC INTERIOR MEMBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new resin composition excellent in fluidity, and also in rigidity and impact resistance, etc., of a molded product by compounding a composition comprising a highly tough polypropylene/ethylene-propylene copolymer composition, ethylene-higher α -olefin copolymer rubber and talc with a hydrogenated diene block copolymer.

SOLUTION: This composition has 25 g/10 min melt flow rate and is obtained by blending (A) 50-60 wt.% of a highly tough polypropylene/ethylene-propylene copolymer composition, (B) 5-40 wt.% of ethylene-higher α -olefin copolymer rubber, (C) 1-10 wt.% of a hydrogenated diene block copolymer and (D) 10-30 wt.% of talc. A molded product from the composition exhibits 2,400 MPa flexural modulus at a normal temperature, 73°C heat distortion temperature (under 1,820 kPa load) and 300 J/m Izod impact strength at a normal temperature.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-324725

(43) 公開日 平成10年(1998)12月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 F 297/08		C 0 8 F 297/08
B 6 0 R 13/02		B 6 0 R 13/02
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34
C 0 8 L 23/02		C 0 8 L 23/02
53/02		53/02
		審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-135261

(22) 出願日 平成9年(1997)5月26日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71) 出願人 000002071

テッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72) 発明者 野村 孝夫

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 鹿目 義弘

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物および自動車内装部品

(57) 【要約】

【課題】 樹脂組成物の流動性、成形品の剛性、耐熱剛性および耐衝撃性、ならびにそれらのバランスに優れ、自動車内装用材料として好適なポリプロピレン系の樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (a)高靱性ポリプロピレン/プロピレン・エチレン共重合体組成物50～80重量%、(b)エチレン・高級 α -オレフィン共重合体ゴム5～40重量%、(c)水添ジエンブロック共重合体1～10重量%、および(d)タルク10～30重量%、ならびに所望による添加剤からなり、(a)成分を構成するポリプロピレン成分が、100～1,000g/10分の範囲のMF R、および0.5以上のCf値(クロス分別比)を有する樹脂組成物。

(2)

特開平10-324725

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) メルトフローレート (ASTM D 1238に準拠) が100~1,000 g/10分、かつプロピレン重合体のオルトジクロロベンゼンに対する溶出成分量の112℃未満の溶出温度における積算値の112℃以上の溶出温度における積算値に対する比(C_r 値)が0.5以下のポリプロピレン成分60~95重量%、およびエチレン含有量が30~80重量%のエチレン・プロピレン共重合体成分5~40重量%からなり、メルトフローレート (ASTM D 1238に準拠) が10~300 g/10分である高靱性ポリプロピレン/エチレン・プロピレン共重合体組成物50~80重量%、

(b) エチレン含有量が25~90重量%、かつ小角X線散乱で測定される長周期の値が6~14 nmの範囲のポリエチレン結晶含有エチレン・高級 α -オレフィン共重合体ゴム5~40重量%、

(c) Aセグメントが1,4-ポリブタジエンブロック、およびBセグメントが1,2-ポリブタジエンブロック、ポリイソプレンブロックまたはブタジエン・イソプレン共重合体ブロックからなるA-B-A型またはA-B型のジエンブロック共重合体の水添率85%以上の水添ジエンブロック共重合体1~10重量%、ならびに

(d) タルク10~30重量%、からなることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 エチレン・高級 α -オレフィン共重合体ゴム(b)の長周期が8~12 nmである請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 エチレン・高級 α -オレフィン共重合体ゴム(b)が、エチレンと炭素数4以上の高級 α -オレフィンの1種または2種以上とからなる二成分系および/または三成分系ランダム共重合体である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項4】 水添ジエンブロック共重合体(c)の水素添加された1,4-ポリブタジエンブロック(A)の融解温度が、示差走査熱量計による測定で80~120℃の範囲にある請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項5】 タルク(d)が、平均粒子径2 μ m以下を有し、かつ粒子径4 μ m以上の含有量が4重量%以下である微粒子タルクである請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項6】 メルトフローレート (MFR) (ASTM D 1238に準拠) が25 g/10分以上の請求項1記載の樹脂組成物からなり、常温の曲げ弾性率 (ASTM D 790に準拠) 2400 MPa以上、熱変形温度 (ASTM D 648に準拠、1820 kPa荷重) 73℃以上、かつ常温のアイゾット衝撃強度 (ASTM D 256に準拠) 300 J/m以上を有する成形品からなることを特徴とする自動車内装部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、流動性、剛性、耐熱剛性および耐

2

衝撃性などの諸特性のバランスに優れたポリプロピレン系の樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリプロピレン樹脂は、その成形品が剛性、耐熱剛性に優れるので自動車部品用途を始め家電製品、雑貨、フィルム等の各種の成形品分野に幅広く使用されているが、特に、自動車内装用樹脂組成物には、成形品の剛性、耐熱剛性だけでなく、成形品の耐衝撃性および樹脂組成物の成形時の流動性にも優れていることが要求されている。しかしながら、一般的なポリプロピレン樹脂の成形品は耐衝撃性が不足しており、その使用範囲には限界がある。

【0003】 耐衝撃性を改良した代表的なポリプロピレン樹脂として、プロピレンとエチレンとをブロック共重合したプロピレン・エチレンブロック共重合体からなるポリプロピレン樹脂、およびポリプロピレンにエチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムを配合したポリプロピレン樹脂組成物がある。これらのポリプロピレン樹脂は、プロピレン単独重合体に比較して剛性が低下するので、必要に応じてさらにタルクなどの無機フィラーを配合することにより低下した剛性が補われ、そして主に自動車用バンパーなどの自動車外装用材料や、インストルメントパネル、コンソールボックス、樹脂ビラーやトリム類などの自動車内装用材料に使用されている。しかしながら、無機フィラーの配合による剛性の補強には、多量の無機フィラーを配合することを要求するので、通常、得られる組成物自身の流動性が低下するばかりでなく、得られる成形品の比重が高くなり製品重量が増加する。

【0004】 ポリプロピレン、ポリエチレンなどの α -オレフィン(共)重合体の耐衝撃性の改良、難白化などを目的として、それらに水素添加したジエン系共重合体を配合した樹脂組成物が提案されている。たとえば、特公昭59-37294号公報に、水添1,2-ポリブタジエンを炭素数2~20の α -オレフィンの(共)重合体、特にエチレン単独重合体、プロピレン単独重合体またはエチレン・プロピレン共重合体に配合した樹脂組成物が、特公昭62-45883号公報、特開平4-342752号公報などに、1,2-形と1,4-形とからなるポリブタジエンのジブロック共重合体の水素添加物を α -オレフィン(共)重合体、特にポリプロピレンに配合した樹脂組成物が開示されている。特開平5-132606号公報には、ポリブタジエン・共役ジエンブロック共重合体の水素添加物を結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体に配合した樹脂組成物が、特開平1-168743号公報、特開平1-168744号公報には、イソプレレン・ブタジエン共重合体の水素添加物をポリオレフィンに配合した樹脂組成物が開示されている。これらの樹脂組成物においては、総じて難白化性と耐衝撃性の両方が改良される反面、剛性および耐熱剛性が著しく低下する。したがって、これらの樹脂組成物は、軟質材料の分野などに実用上の用途が限定され

る。

【0005】前記プロピレン・エチレンブロック共重合体において低下する剛性や耐熱剛性を補強するために、特公平1-254706号公報、特開昭62-187707号公報などに報告されている高立体規則性のポリプロピレンをプロピレンセグメントに使用することにより、比重を上げることなく成形品の剛性および耐熱剛性を向上させ得ることが予測される。しかしながら、成形品の剛性および耐熱剛性の向上に逆比例して耐衝撃性が低下することも予測される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記したようにポリプロピレン樹脂組成物の耐衝撃性は、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムや、水添ポリブタジエン(共)重合体の添加配合により改良されてきたが、これらのゴム成分を多量添加すると得られる成形品の剛性、耐熱剛性および流動性が低下するなどの問題が新たに発生する。したがって、成形品の剛性および耐熱剛性、ならびに樹脂組成物の流動性を低下させずに、成形品の耐衝撃性を向上させ得るポリプロピレン樹脂組成物の開発が焦点となっている。本発明は、樹脂組成物の流動性、成形品の剛性、耐熱剛性および耐衝撃性、ならびにそれらのバランスに優れ、自動車内装用材料として好適な樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、高靱性ポリプロピレン/エチレン・プロピレン共重合体組成物、エチレン・高級 α -オレフィン共重合体ゴムおよびタルクからなる組成物に、水添ジエンブロック共重合体をさらに配合することにより、樹脂組成物の流動性ならびに成形品の剛性および耐衝撃性に優れたポリプロピレン樹脂組成物が得られ、自動車内装成形用として好適であることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。

【0008】本発明は、(a) メルトフローレート (ASTM D-1238に準拠、以下同様) が100~1,000 g/10分、かつプロピレン重合体のオルトジクロロベンゼンに対する溶出成分量の112℃未満の溶出温度における積算値の112℃以上の溶出温度における積算値に対する比(C_f値)が0.5以下のポリプロピレン成分60~95重量%、およびエチレン含有量が30~80重量%のエチレン・プロピレン共重合体成分5~40重量%からなり、メルトフローレートが10~300 g/10分である高靱性ポリプロピレン/エチレン・プロピレン共重合体組成物50~80重量%、(b) エチレン含有量が25~90重量%、かつ小角X線散乱で測定される長周期の値が6~14 nmの範囲のポリエチレン結晶含有エチレン・高級 α -オレフィン共重合体ゴム5~40重量%、(c) Aセグメントが1,4-ポリブタジエンブロック、およびBセグメントが1,2-ポリブタジエンブ

ック、ポリイソブレンブロックまたはブタジエン・イソブレン共重合体ブロックからなるA-B-A型またはA-B型のジエンブロック共重合体の水添率85%以上の水添ジエンブロック共重合体1~10重量%、ならびに(d) タルク10~30重量%、からなる樹脂組成物である。

【0009】また、別の本発明は、メルトフローレート (MFR) が25 g/10分以上の上記樹脂組成物からなり、常温の曲げ弾性率 (ASTM D 790に準拠) 240 MPa以上、熱変形温度 (ASTM D 648に準拠、1820kPa荷重) 73℃以上、かつ常温のアイゾット衝撃強度 (ASTM D 256に準拠) 300 J/m以上を有する成形品からなる自動車内装部品である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の樹脂組成物は、(a) 高靱性ポリプロピレン/エチレン・プロピレン共重合体組成物50~80重量%、(b) エチレン・高級 α -オレフィン共重合体ゴム5~40重量%、(c) 水添ジエンブロック共重合体1~10重量%、および(d) タルク10~30重量%、ならびに(e) 所望による添加剤、からなる、メルトフローレート (MFR) が25 g/10分以上の樹脂組成物であり、その成形品は常温の曲げ弾性率240 MPa以上、熱変形温度 (1820kPa荷重) 73℃以上、かつ常温のアイゾット衝撃強度300 J/m以上を有する。

【0011】(a) 高靱性ポリプロピレン/エチレン・プロピレン共重合体組成物

本発明の樹脂組成物において、高靱性ポリプロピレン/エチレン・プロピレン共重合体組成物(a)は、高メルトフローレートを有する高立体規則性、狭分子量分布のポリプロピレン成分と、エチレン・プロピレン共重合体成分とからなる樹脂組成物の主成分である。

【0012】ポリプロピレン成分は、ASTM D 1238に準拠して測定温度230℃、荷重2.16 kgの条件下で測定したメルトフローレート (MFR_{2.16}) が100~1000 g/10分、好ましくは100~500 g/10分の範囲にあり、かつ、プロピレン重合体のオルトジクロロベンゼンに対する溶出成分量の112℃未満の溶出温度における積算値の112℃以上の溶出温度における積算値に対する比(C_f値)が、0.5以下のプロピレン単独重合体からなる。

【0013】MFR_{2.16}は、樹脂組成物の流動性および成形品の靱性に作用し、小さすぎると樹脂組成物の熔融流動性が低下し、大きすぎると成形品の靱性が低下する。一方、C_f値は、ポリプロピレンの分子内立体規則性および分子量分布の指標であり、C_f値が小さい程、立体規則性が高くなり、かつ分子量分布が狭くなり、そして成形品の靱性が大きくなる。

【0014】上記のC_f値は、プロピレン重合体のオルトジクロロベンゼンに対する分別を行い、各フラクショ

(4)

特開平10-324725

5

ンの重量分率および分子量を測定し、溶出成分量の112℃未満の溶出温度における積算値 C_{f1} と112℃以上の溶出温度における積算値 C_{f2} から、 C_{f1}/C_{f2} として算出される。より具体的には、ステンレス鋼製の長さ15cm、内径0.46cmの管全体に0.1mm径のガラスビーズを充填した分別カラムを140℃に保持し、その中にオルトジクロロベンゼン中2mg/mlの濃度となるようにプロピレン重合体を約140℃の温度で溶解した試料0.5mlを供給して滞留させ、次いで分別カラムの温度を1℃/分の降温速度で0℃まで降下させて試料中のプロピレン重合体をガラスビーズ表面に析出させる。次いで分別カラムの温度を0℃に保持したまま、0℃のオルトジクロロベンゼンを1ml/分の速度で2分間分別カラムに注入してオルトジクロロベンゼンに可溶な重合体成分を溶解抽出させる。得られた抽出液を波長3.42μmの赤外線検出器の分子重量分布測定部に導入し、抽出された重合体成分およびその分子重量分布を測定する。さらに、抽出温度(分別カラムおよびオルトジクロロベンゼンの温度)を、0~50℃間は10℃ずつ、50~90℃間は5℃ずつ、および90~140℃間は3℃ずつ段階的に上昇させて上記の操作を繰り返し、各抽出温度における抽出された重合体成分量、各フラクションの重量分率および分子量を測定する。得られた結果から C_{f1} 値をオルトジクロロベンゼンに対するプロピレン重合体の溶出成分量の112℃未満の溶出温度における積算値 C_{f1} と112℃以上の溶出温度における積算値 C_{f2} から、 C_{f1}/C_{f2} として算出する。上記分別法は、ジェイ・ビー・ピー・ソアレス(J.B.P. Soares)らによってポリマー、第36巻、第8号、1639-1654頁(1995年) [Polymer, Vol. 36, No. 8, 1639-1654(1995)] に詳細に報告された方法に準拠した方法である。

【0015】エチレン・プロピレン共重合体成分は、エチレン含有量が30~80重量%、好ましくは35~55重量%のエチレンとプロピレンとのランダム共重合体からなる。エチレン含有量は成形品の剛性および耐衝撃性に作用し、大きすぎる場合には剛性が、一方、小さすぎる場合には耐衝撃性が低下する。上記のエチレン含有量は、予めエチレンとプロピレンとの反応量比を変化させた共重合体を作り、これを標準サンプルとして赤外吸収スペクトルにより検査線を作成し、その検査線を利用して赤外線吸収スペクトルにより求めた値である。

【0016】高靱性ポリプロピレン/エチレン・プロピレン共重合体組成物(a)は、前記ポリプロピレン成分と前記エチレン・プロピレン共重合体成分とを、メルトフローレート(MFR)が10~300g/10分、好ましくは20~150g/10分の範囲となるように調整した組成物である。MFRが過小な場合には、成形性、すなわち自動車内装部品の射出成形時の流動性が十分ではなく、また過大な場合には成形品の耐衝撃性が低下する。成形性と耐衝撃性との最もバランスがとれたMFR

6

の範囲は55~110g/10分である。ポリプロピレン成分とエチレン・プロピレン共重合体成分との組成比は、ポリプロピレン成分のMFR、およびエチレン・プロピレン共重合体成分のエチレン含有量により異なるが、およそポリプロピレン成分60~95重量%、エチレン・プロピレン共重合体成分40~5重量%である。

【0017】本発明の樹脂組成物において、高靱性ポリプロピレン/エチレン・プロピレン共重合体組成物(a)の配合量は、樹脂組成物基準で50~80重量%、好ましくは、55~70重量%である。高靱性ポリプロピレン/エチレン・プロピレン共重合体組成物(a)は、成形品に剛性および耐熱剛性を付与する成分であり、配合量が過小な場合には成形品の剛性および耐熱剛性が低下し、過大な場合には成形品の耐衝撃性を低下させる。

【0018】高靱性ポリプロピレン/エチレン・プロピレン共重合体組成物(a)は、上記の要件を満足すればいかなる方法で製造してもよいが、重合工程(I)でプロピレンを単独重合して前記特性を有するポリプロピレン成分を製造し、引き続き重合工程(II)で重合工程(I)で製造したポリプロピレンの存在下にエチレンとプロピレンとを共重合してエチレン・プロピレン共重合体成分を製造する二段重合法を採用することにより容易に製造することができる。プロピレンの単独重合およびエチレンとプロピレンとの共重合は、連続式でもバッチ式でもよく、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素溶媒中で行うスラリー重合、液化プロピレン中で行うバルク重合、および気相重合を採用することができる。重合工程(I)としてスラリー重合を採用した場合、重合温度は20~90℃、好ましくは50~80℃であり、重合圧力は0~5MPaである。また気相重合の場合、重合温度は20~150℃であり、重合圧力は0.2~5MPaである。重合工程(II)は、重合温度が20~80℃、好ましくは40~70℃、圧力0~5MPaで実施される。プロピレンの単独重合およびエチレンとプロピレンとの共重合には分子重量コントロールのため水素が使用され、重合工程(I)においては高MFRの重合体を得るため水素濃度が高く調整され、一方、重合工程(II)では低MFRの共重合体を得るため水素濃度は極めて低く抑えられるか、あるいは無水素状態に調整される。

【0019】(b) エチレン・高級α-オレフィン共重合体ゴム

本発明の樹脂組成物において、エチレン・高級α-オレフィン共重合体ゴム(b)は、45重量%以上のエチレン成分を含有し、シートをX線回折装置(JEOL8200T X-RAY DIFFRACTOMETER、日本電子社製)を用いた小角X線散乱により、線源: Cu-Kα線、ステップ角度: 0.02°、スキャン範囲: -4° ~ +4° の条件で測定した長周期が6~14nm、好ましくは8~12nmの範囲にあり、エチレン成分がポリエチレン結晶として存在する樹

(5)

特開平10-324725

7

脂組成物に弾性、特に伸びを付与する成分である。

【0020】エチレン・高級 α -オレフィン共重合体ゴム(h)のX線小角散乱で測定される長周期は、共重合体ゴム中のポリエチレンの結晶性を表す。共重合体ゴム中のポリエチレン結晶は、疑似架橋体としてゴムを強化する作用を示す。長周期が小さすぎる、すなわちポリエチレン結晶が小さすぎるか、結晶性が不十分の場合、疑似架橋体としての作用が不十分となる。一方、長周期が大きすぎる、すなわちにはポリエチレン結晶が大きすぎる場合には、ポリプロピレン樹脂から相分離し易く、それを

用いた樹脂組成物の成形品の引っ張り伸度の低下の原因となる。

【0021】エチレン・高級 α -オレフィン共重合体ゴム(h)の分子量には、特に制約はないが、メルト・インデックス(MI)(ASTM D 1238に準拠)が0.1~30 g/10分(ASTM D 1238に準拠)の範囲のものを採用することが好ましい。また、エチレン・高級 α -オレフィン共重合体ゴム(h)中のエチレン含有量は、45~90重量%の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは50~80重量%の範囲である。

【0022】好ましいエチレン・高級 α -オレフィン共重合体ゴム(h)は、エチレン・1-ブテン共重合体ゴム、エチレン・1-ヘキセン共重合体ゴム、エチレン・1-オクテン共重合体ゴム等の二成分系共重合体ゴム、エチレン・1-ブテン・1-ヘキセン共重合体ゴム等の三成分系共重合体ゴムおよびそれらの混合物から選択することができる。

【0023】本発明の樹脂組成物において、エチレン・高級 α -オレフィン共重合体ゴム(h)の配合量は、樹脂組成物基準で5~40重量%、好ましくは10~30重量%である。エチレン・高級 α -オレフィン共重合体ゴム(h)は、成形品の耐衝撃性に作用し、含有量が小さすぎる場合には耐衝撃性の改良効果が不十分であり、一方大きすぎる場合には剛性および耐熱剛性を低下させるばかりでなく、組成物の流動性を損ねる恐れがある。

【0024】エチレン・高級 α -オレフィン共重合体ゴム(h)は、たとえば、特開平6-306121号公報に開示されているような、周期律表3~10族またはランタニド系列の金属、金属配位錯体および活性化触媒を含有する触媒組成物の存在下に、エチレンと実質的に線状のオレフィンポリマーの1種または2種以上、もしくは炭素数2~20の高級 α -オレフィンとを重合条件下に連続的に接触させて重合する方法などにより製造することができる。

【0025】(c) 水添ジエンブロック共重合体
本発明において、水添ジエンブロック共重合体(c)は、Aセグメントが1,4-ポリブタジエン、Bセグメントが1,2-ポリブタジエンブロック、ポリイソプレンブロックまたはブタジエン・イソプレン共重合体ブロックからなるA-B-A型またはA-B型のジエンブロック共

8

重合体の水素添加率85%以上、好ましくは90%以上の水素添加されたブロック共重合体である。水素添加された1,4-ポリブタジエンブロック(A)は、融解曲線の最大ピークを示差走査熱量計による測定で80~120℃の範囲に有する。

【0026】水添ジエンブロック共重合体(c)は、ポリプロピレン/エチレン・プロピレン共重合体組成物(a)とエチレン・高級 α -オレフィン共重合体ゴム(h)とを相溶化させる相溶化剤として作用し、エチレン・高級 α -オレフィン共重合体ゴム(h)粒子をポリプロピレン/エチレン・プロピレン共重合体組成物(a)中にミクロ分散させ、成形品の耐衝撃性を向上させる。水添ジエンブロック共重合体(c)中の水素添加された1,4-ポリブタジエンブロック(A)の融解温度は、その結晶性を指標しており、融解温度が低すぎる、すなわち結晶性が低い場合には、エチレン・高級 α -オレフィン共重合体ゴム(h)に対する相溶性が不十分となる。一方、水素添加された1,2-ポリブタジエンおよび/またはポリイソブレンブロック(B)は、ポリプロピレン/エチレン・プロピレン共重合体組成物(a)に対して相溶性を示す。

【0027】水添ジエンブロック共重合体(c)として、たとえば、1,4-結合および1,2-結合の選択性を制御して重合したポリブタジエンブロック共重合体の不飽和結合を水素添加した水添ポリブタジエンのジ-またはトリ-ブロック共重合体(特公昭62-45883号公報、特開平4-342752号公報)、ブタジエン・イソプレンランダム共重合体(特開平1-168743号公報、特開平1-168744号公報)と1,4-ポリブタジエンとのブロック共重合体を水素添加した水添ポリブタジエン/ブタジエン・イソプレン共重合体のジ-またはトリ-ブロック共重合体、1,4-ポリブタジエンとポリイソブレンとのブロック共重合体を水素添加した水添ポリブタジエン・ポリイソブレンのジ-またはトリ-ブロック共重合体などが挙げられる。相溶化剤としては、水添ジエンブロック共重合体(c)は、直鎖状であることがより好ましい。

【0028】本発明の樹脂組成物において、水添ジエンブロック共重合体(c)の配合量は、樹脂組成物基準で1~10重量%、好ましくは2~5重量%である。水添ジエンブロック共重合体(c)の配合量が少なすぎる場合には、相溶化剤として高粘性ポリプロピレン/エチレン・プロピレン共重合体組成物(a)中にエチレン・高級 α -オレフィン共重合体ゴム(h)を分散させる効果が弱く、成形時の熱による相分離を抑制することができない。一方、大きすぎると、樹脂組成物を可塑化、軟化させるために、成形品の剛性および耐熱剛性が低下する。

【0029】(d) タルク

本発明の樹脂組成物において、タルク(d)は成形品に剛性を付与する成分として配合される。特に好ましいタルクとしては、島津レーザー回折分布測定装置(SALD-2000、島津製作所製)を用いて測定した平均粒子径が2 μ m

以下、かつ粒子径4 μm 以上の含有量が4重量%以下の微粒子タルクであり、タルク(d)の平均粒子径が過大であったり、粒子径4 μm 以上の含有量が大きすぎる場合、最終的な成形品の耐衝撃性、特に面衝撃が低下する。

【0030】本発明の樹脂組成物において、タルク(d)の配合量は、樹脂組成物基準で10~30重量%、好ましくは15~25重量%である。タルク(d)は、樹脂組成物の流動性を損ねたり、比重を高めて製品重量を重くしたり、成形表面にフローマークを発生させるなどの悪影響があるので必要最低限の配合量にとどめることが重要である。しかしながら、配合量が少なすぎると成形品の剛性および耐熱剛性が低下し、自動車内装用材料の基本性能として要求される曲げ弾性率および、熱変形温度を保持することが困難になる。また、タルクの含有量が多すぎると、成形品の引張破断伸度および耐衝撃性が低下する傾向になり、かつ成形品表面にフローマークが発生しやすくなる。

【0031】(e) その他の成分

本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で、所望に応じて、酸化防止剤、帯電防止剤、着色剤(顔料)、造核剤、スリッパ剤、離型剤、難燃剤、紫外線吸収剤、耐候剤、可塑剤、ラジカル発生剤などの各種添加剤を配合することができる。

【0032】本発明の樹脂組成物は、たとえば、前記(a)~(d)の各成分の所定量と、添加剤(e)としての安定剤、着色剤とをリボンブレンダー、タンブラーミキサー

*ー、ヘンセルミキサー(商品名)、スーパーミキサーなどで混練混合したのち、混合物をロール、バンバリーミキサー、ラボプラストミル、一軸または二軸混練押出機などで熔融温度150℃~300℃、好ましくは180℃~250℃で熔融混練ペレタイズする方法で製造することができる。得られた樹脂組成物は、射出成形、射出型締め成形、押出成形、真空成形、圧空成形などの各種成形法により種々の成形品の製造に供することができる。特に射出成形もしくは射出型締め成形による成形品の製造に好適である。

【0033】本発明の自動車内装部品は、メルトフローレート(MFR)が25g/10分以上の前記した樹脂組成物を用いて、所望の形状に成形した成形品である。これらの成形品は、自動車内装用材料としての基本性能である常温の曲げ弾性率(ASTM D 790に準拠)2400MPa以上、熱変形温度(ASTM D 648に準拠、1820kPa荷重)73℃以上、かつ常温のアイゾット衝撃強度(ASTM D 256に準拠)300J/m以上を有する。

【0034】

【実施例】本発明を、実施例および比較例によってさらに具体的に説明する。

1) 組成物成分

実施例および比較例において使用する各成分の物性を下記に示す。

(a) ポリプロピレン/プロピレン・エチレン共重合体組成物

【表1】

	成 分 番 号	
	a-1	a-2
ポリプロピレン成分		
MFR _{pp} (g/10分)	200	200
Cf値 (—)	0.31	0.60
含有量 (重量%)	90	90
エチレン・プロピレン共重合体成分		
MFR _{ep} (g/10分)	0.0001	0.00003
エチレン含有量 (重量%)	40	45
含有量 (重量%)	10	10
ポリプロピレン/エチレン・ プロピレン共重合体組成物		
MFR _e (g/10分)	48	46

【0035】(b) エチレン・高級 α -オレフィン共重合体ゴム

【表2】

(7)

特開平10-324725

11		12		
成分番号	α -オレフィン	エチレン含有量 (重量%)	M1 (g/10分)	長周期 (nm)
b-1	1-オクテン	76.3	1.1	8.6
b-2	1-オクテン	76.2	4.3	9.2
b-3	1-オクテン	77.9	2.9	9.3
b-4	1-ブテン	90	2.1	11.2
b-5	1-ブテン	80	3.0	10.2
b-6	1-ブテン	85	3.6	10.9
b-7	1-ヘキセン	85	1.3	11.0
b-8	1-ヘキセン・1-ブテン ヘキセン含有量 (14wt%)	85	3.5	10.8
b-9	プロピレン	78	0.4	
	ムーニー粘度			15.6
	ML1+4: 100°C (60)			

[0036] (c) 水添ジエンブロック共重合体 * * [表3]

構 造	成 分 番 号		
	c-1	c-2	c-3
Aセグメント	A-B-A型	A-B-A型	A-B型
含有率 (重量%)	1.4-PB	1.4-PB	1.4-PB
融解温度 (°C)	30	30	30
Bセグメント	97	92	92
含有率 (重量%)	1.2-PB・1.4-PB	1.2-PB・1.4-PB	1.4-PB・PI
含有率 (重量%)	70	70	70
水添率 (%)	95	95	95
MFR (g/10分)	1.4	0.4	14
1.4-PB: 1.4-ポリブタジエン			
1.2-PB: 1.2-ポリブタジエン			
PI: ポリイソブレン			
MFR: 230°C、2.16kg荷重			

[0037] (d) タルク

d-1) 微粒子タルク

平均粒子径 1.3 μ m粒子径4 μ m以上の含有量 2.5重量%

[0038] 2) 物性測定方法

上記各成分の物性は、下記の方法により測定した。

(a) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム(b)の長 40
周期

エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム(b)のペレットを230°C、10MPa下で5分間溶融後、50°C、10MPa下で冷却して厚み500 μ mのシートを調製し、X線回折装置 (JEOL 8200T X-RAY DIFFRACTOMETER、日本電子(株)製) を用いて小角X線散乱により長周期を測定した。

線源: Cu-K α 線、ステップ角度: 0.02°、スキャン範囲: -4° ~ +4°

(b) 水添ジエンブロック共重合体のAセグメントの融 50

解温度

示差走査熱量計 (1090型DSC、デュボン社製) に10mgの試料を装填して、まず230°Cまで昇温速度30°C/分で加熱し10分間230°Cに保持する。そして-60°Cまで降温速度20°C/分で冷却し-60°Cに10分間保持する。その後昇温速度20°C/分で昇温したときに得られるサーモグラムのピーク位置から融解温度を読み取った。

(c) 各成分のメルトフローレート: MFR

ASTM D 1238に準拠し、測定対象成分のペレットについて230°C、荷重2.16kgの条件下で測定した。

(d) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム(b)のメルトインデックス: MI ASTM D 1238に準拠し、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム(b)のペレットについて190°C、荷重2.16kgの条件下で測定した。

[0039] 3) 樹脂組成物の調製

実施例1~10および比較例1~8

(8)

特開平10-324725

13

14

前記各成分を表4および表5に示す割合で配合し、さらに安定剤としてのフェノール系酸化防止剤：テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン0.05重量部、リン系酸化防止剤：テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビスフェニレンジフォスフォナイト0.05重量部、中和剤：ステアリン酸カルシウム0.1重量部、および分散剤：ステアリン酸亜鉛0.1*

* 2重量部を配合してヘンセルミキサー（商品名）を用いて3分間攪拌混合し、次いで二軸混練押出機（PQM-45、池貝鉄工(株)製）を用いて200℃の条件下で熔融混練、ペレット化して実施例1～10および比較例1～8の樹脂組成物を調製した。

【0040】

【表4】

配合組成	実施例番号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(a) ポリ(2,6-ピリジン-5,2'-ジイル)共重合体組成物	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1
成分番号	64	62	65	60	61	60	60	60	62	65
配合(wt%)										
(b) エポキシ-epi-ブチル共重合体組成物	b-1	b-1	b-3	b-4	b-5	b-6	b-8	b-4	b-1	b-3
成分番号	13	6.5	12	17	7.5	17	17	17	6.5	12
配合(wt%)										
(c) 水素化ポリブチン共重合体	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-2	c-3	c-3
成分番号	3	5	3	3	4	3	3	3	5	3
配合(wt%)										
(d) 微粒子状配合物	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
配合(wt%)										
物性評価										
(1) 粘度(ポイズ)(g/10分)	83	34	30	29	29	33	30	29	30	31
(2) 曲げ弾性率 (MPa)	2510	2580	2530	2500	2480	2460	2470	2500	2470	2475
(3) 熱変形温度 (℃)	74	73	76	76	74	75	75	77	73	73
(4) 引張破断強度 (%)	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500
(5) 70℃衝撃強度 (J/m)	310	320	420	480	320	390	400	400	310	400

【0041】

【表5】

配合組成	比較例番号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
(a) 樹脂組成物 共重合体組成物								
成分番号	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-2	a-1
配合(wt%)	64	62	65	62	62	44	65	63
(b) 樹脂組成物 共重合体組成物								
成分番号	b-1	b-1	b-3			b-2	b-2	
配合(wt%)	16	9	15			18	12	
成分番号		b-2						
配合(wt%)		9						
(c) 水添物/樹脂/共重合体 成分番号								
配合(wt%)								
(d) 微粒子/樹脂/共重合体 成分番号								
配合(wt%)								
物性評価								
(1) 引張強度 (MPa)	20	20	20	22	29	23	25	20
(2) 曲げ弾性率 (MPa)	32	32	33	58	57	75	82	80
(3) 熱変形温度 (°C)	2520	2500	2560	1700	1600	3300	3000	2400
(4) 引張破断強度 (%)	74	73	76	>500	>500	30	100	73
(5) 引張破断強度 (J/m)	160	150	180	580	500	40	150	180

(9)

特開平10-324725

【0042】4) 樹脂組成物の成形

上記調製した実施例および比較例の各樹脂組成物のペレットを用いて前記した方法に従ってMFRを測定し、さらに評価試験用の各試験片を成形温度210℃、金型温度40℃の条件で射出成形により成形した。得られた試験片を用いて下記の評価試験を行い、その結果を表4および表5中に示した。

【0043】5) 評価試験

(a) 曲げ弾性率 (3点曲げ弾性率) (MPa)

長さ130mm、巾13mm、厚み6.4mmの試験片を用い、ASTM D 790に準拠して23℃の条件下で曲げ弾性率を測定し、剛性を評価した。

(b) 熱変形温度(°C)

長さ130mm、巾13mm、厚み6.4mmの試験片を用い、ASTM D 648に準拠して1820kPa荷重の条件下で熱

変形温度を測定し、耐熱剛性を評価した。

(c) 引張試験 (MPa、%)

長さ246mm、巾19mm、厚み3.2mmの試験片を用い、ASTM D 638に準拠して23℃の条件下で引張降伏強度および引張破断強度を測定した。

(d) アイゾッド衝撃強度 (J/m)

長さ63.5mm、巾12.7mm、厚み6.4mmの試験片にノッチ加工を施し、ASTM D 256に準拠して23℃におけるアイゾッド衝撃強度を測定し、耐衝撃性を評価した。

【0044】6) 評価結果

表4に示す実施例1～8から明らかなように、本発明の樹脂組成物は流動性に優れているばかりでなく、この樹脂組成物を用いた成形品は、剛性および耐衝撃性に優れている。これらの特性は、樹脂組成物のMFR25g/10分以上、成形品の常温の曲げ弾性率2400MPa以

(10)

特開平10-324725

17

上、熱変形温度73℃以上、かつ常温のアイゾット衝撃強度300J/m以上の自動車大型内装用材料に要求される基本特性を満足する。

【0045】これに対して、水添ジエンブロック共重合体(c)を配合していない比較例1～3の樹脂組成物では、剛性-耐衝撃性のバランス、特に耐衝撃性が劣り、引張破断伸度も低下している。水添ジエンブロック共重合体(c)を10重量%を超えて配合した比較例4および比較例5の樹脂組成物では、耐衝撃性は向上するものの剛性および耐熱剛性が著しく低い。タルク(d)を30重量%を超えて配合した比較例6の樹脂組成物では、タルクの多量添加により、流動性および引張破断伸度が低下している。高靱性プロピレン/エチレン・ブロック共重合体組成物(a-1)に代えて、通常のプロピレン・エチレンブロック共重合体(a-2)を配合した比較例7の樹脂組成 *

18

*物は、耐衝撃性および引張破断伸度などの靱性が著しく低い。長周期が14nm以上のエチレン・高級 α -オレフィン共重合体ゴム(b)を使用した比較例8の樹脂組成物は、耐衝撃性および引張破断伸度が著しく低い。

【0046】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、特定の高靱性ポリプロピレン/エチレン・プロピレン共重合体組成物、特定のエチレン・高級 α -オレフィン共重合体ゴムおよび特定の水添ジエンブロック共重合体からなる樹脂成分に、特定のタルクの特定量を配合したことにより、良好な流動性を示すばかりでなく、その成形品は従来のポリプロピレン樹脂組成物の成形品に比較して耐熱剛性と耐衝撃性に優れている。したがって、それを成形材料に用いることにより、自動車内装部品の大型・薄肉化、軽量化および低コスト化を図ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 畑田 浩一
千葉県市原市長巳台東2丁目17番地
(72)発明者 飯間 真栄
千葉県市原市長巳台東2丁目17番地
(72)発明者 林田 輝昭
千葉県千葉市中央区東千葉2丁目1番地1
- 103号

(72)発明者 古嶋 修
千葉県市原市桜台2丁目37番地11
(72)発明者 清水 健
千葉県船橋市緑台1丁目5番地1棟404号
室
(72)発明者 長谷 浩明
千葉県市原市五井6358番地1